

Modélisation et émulation 3D orienté temps réel de la diffusion de réactifs dans une pile à combustible à membrane échangeuse de protons

Pierre Massonnat, Fei Gao, Damien Paire, David Bouquain, Abdelatif Miraoui

UTBM – Université de technologie de Belfort-Montbéliard

IRTES-SET – Institut de Recherche sur les Transports, l'Energie et la Société

RESUME – Le but de ce travail est de donner la répartition des concentrations de gaz dans une pile à combustible à membrane échangeuse de proton en temps réel pour faire du diagnostic en ligne. Comme ce modèle doit donner des résultats sur plusieurs dimensions et que les phénomènes se modélisent bien avec des équations aux dérivées partielles, la méthode utilisée pour le calcul sera une méthode de discrétisation. Enfin, le modèle doit être conçu de manière à nécessiter peu de calculs afin de rendre son utilisation en temps réel possible.

Mots-clés – Temps réel, Méthodes d'éléments finis, Pile à combustible

1. INTRODUCTION

La pile à combustible est un convertisseur d'énergie ancien qui a été successivement à la mode puis oublié à plusieurs reprises. En effet, son caractère complexe et multi-physique associé à son coût et aux difficultés liées au stockage de l'hydrogène en fait une technologie qui a du mal à s'industrialiser. Cependant, ce système possède de gros avantages qui le rend régulièrement attractif. Parmi ces avantages, on peut citer son rendement bien supérieur aux machines thermiques de petite taille (moteur embarqué pour les voitures) et le fait que cette technologie rejette de l'eau au lieu du dioxyde de carbone. On espère qu'en continuant à développer cette technologie, elle deviendra un jour suffisamment intéressante pour remplacer les technologies actuelles que l'on sait menacées par des problèmes de ressources.

Pour améliorer ce convertisseur, de nombreux modèles ont été proposés. Un modèle électrochimique est développé dans [7] mais ne prend pas en compte la fluidique des réactifs. Un modèle 1D multi-physique a été développé dans [5] mais l'absence de plus d'une dimension ne permet pas vraiment de voir le comportement des réactifs dans la pile. D'autres modèles ont été faits en 2D et 3D : [9], [6], [8] et [2] mais ils ne sont pas en temps réel et ne s'applique souvent qu'à une petite partie de la pile.

C'est pourquoi on propose ce nouveau modèle qui sera exprimé en 3 parties : la première partie expose les équations physiques choisies pour la modélisation et la deuxième partie donnera la procédure numérique pour faire le calcul en temps réel. Enfin, la troisième partie expliquera la démarche expérimentale de validation et donnera les premiers résultats obtenus avec le programme.

2. MODÉLISATION PHYSIQUE DU SYSTÈME

2.1. Le modèle électrochimique

Le modèle électrochimique n'est pas calculé dans l'espace, on reste avec une modélisation 0D car c'est le comportement des réactifs qui nous intéresse ici.

Pour calculer le potentiel, on procède ainsi :

$$U_{cell} = U_{nernst} - U_{act} - R_{mem} \times i \quad (1)$$

Avec U_{nernst} le potentiel thermodynamique en V, U_{act} les pertes par activation, R_{mem} la résistance de la membrane de la pile et i le courant pris par la charge en A.

Le potentiel thermodynamique est calculé grâce à l'équation de Nernst [5] :

$$U_{nernst} = 1.23 - 0.85 \times 10^{-3}(T - 298.15) + 4.3085 \times 10^{-5}T \left(\ln(P_{H_2}) + \frac{1}{2} \ln(P_{O_2}) \right) \quad (2)$$

Où P_{H_2} et P_{O_2} sont les pressions respectives moyennes de l'hydrogène et de l'oxygène au niveau des sites de réaction électrochimique.

Les pertes par activation sont calculées avec la loi de Butler-Volmer :

$$i = i_0 \left(\exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} U_{act}\right) - \exp\left(\frac{-(1-\alpha)n F}{RT} U_{act}\right) \right) \quad (3)$$

Où α est un paramètre empirique, n le nombre d'électrons échangés dans la réaction et i_0 le courant de référence déterminé aussi empiriquement.

La résistivité de la membrane de la pile est calculée avec la loi empirique proposée par Springer et présentée dans les articles suivant [3], [4] and [10] :

$$r_{mem} = \begin{cases} \frac{1}{0.1879} \exp\left(1268 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{303}\right)\right) & \text{si } \lambda \leq 1 \\ \frac{1}{0.5139\lambda - 0.326} \exp\left(1268 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{303}\right)\right) & \text{si } \lambda > 1 \end{cases} \quad (4)$$

Où λ est le contenu en eau de la membrane, lui même calculé

avec une autre loi empirique :

$$\lambda = \begin{cases} 0.043 + 17.81a_{mem} - 39.85a_{mem}^2 + 36.0a_{mem}^3 & \text{si } a_{mem} < 1 \\ 14 + 1.4(a_{mem} - 1) & \text{si } a_{mem} \geq 1 \text{ et } a_{mem} < 3 \\ 16.8 & \text{si } a_{mem} \geq 3 \end{cases} \quad (5)$$

Où a_{mem} est l'activité de l'eau de la membrane. Finalement, la résistance de la membrane est calculé simplement avec :

$$R_{mem} = \frac{r_{mem}\delta_{mem}}{A} \quad (6)$$

Avec A sa surface et δ_{mem} son épaisseur.

2.2. Le modèle fluïdique

Concernant le modèle fluïdique, on va distinguer son calcul différemment dans deux couches qu'il traverse : les canaux qui transportent le gaz et la couche de diffusion (l'électrode).

2.2.1. Pour les canaux

Pour les canaux, on va s'appuyer sur deux lois : la loi de Darcy-Weisbach qui estime les pertes de pression due aux frottements dans les canaux :

$$\Delta P = f_D \frac{L}{D_h} \rho \frac{u^2}{2} \quad (7)$$

Avec f_D qui est estimé par la loi de Hagen-Poiseuille :

$$f_D = \frac{64}{Re} \quad (8)$$

Où Re est le nombre de Reynolds.

La loi est linéarisée avec l'hypothèse de flux laminaire utilisée dans le modèle [5] :

$$\Delta P = \left(\frac{32\mu L}{DD_h} \right) u \quad (9)$$

Où ΔP est la perte de pression, μ est la viscosité dynamique du réactif considéré, D le diamètre du canal, D_h son diamètre hydraulique et L sa longueur.

Pour que le système soit isostatique, on ajoute une simple loi de conservation d'espèces chimiques :

$$\frac{\partial N_i}{\partial x} + \frac{\partial N_i}{\partial y} + N_i^{GDL} = 0 \quad (10)$$

Où N_i représente le flux molaire de l'espèce i par unité de surface et N_i^{GDL} le flux passant par la couche de diffusion.

2.2.2. Pour la couche de diffusion

Pour la couche de diffusion, on va considérer deux autres phénomènes : la diffusion des réactifs parmi les autres gaz qui stagnent dans la couche de diffusion (de l'eau et de l'azote si on utilise de l'air comme réactif) et la chute de pression due à la réaction électrochimique.

Pour calculer la diffusion, on va utiliser la lois de Fick :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -D_i \left(S_x \frac{\partial N_i}{\partial x} + S_y \frac{\partial N_i}{\partial y} + S_z \frac{\partial N_i}{\partial z} \right) \quad (11)$$

Où C_i est la concentration de l'espèce i , D_i le coefficient de diffusion et S la surface.

Le coefficient D_i est propre aux gaz en présence mais on devra lui appliquer la correction de Bruggemann :

$$D_i = D_i \times (\epsilon)^\tau \quad (12)$$

Où τ est une grandeur empirique appelé la tortuosité et ϵ la porosité de la couche de diffusion.

Le produit des concentrations par la pression au niveau de la couche catalytique permettront d'avoir les pressions partielles des réactifs aux sites de réaction. Ainsi, les pertes par concentrations s'exprimeront dans le calcul du potentiel thermodynamique avec la formule de Nernst qui s'appuie sur ces pressions partielles. Dans ce modèle, on gardera la moyenne de ces pressions partielles, d'autres modèles pourront éventuellement être développé pour déterminer un champs de potentiel de Nernst.

3. LA PROCÉDURE DE CALCUL

3.1. Le programme

Le programme d'émulation est entièrement programmé en langage C de façon à être rapide et à pouvoir être implanté dans un éventuel microcontrôleur pour faire du calcul embarqué. Il y a deux types de procédés de calcul significatif qu'il convient de donner.

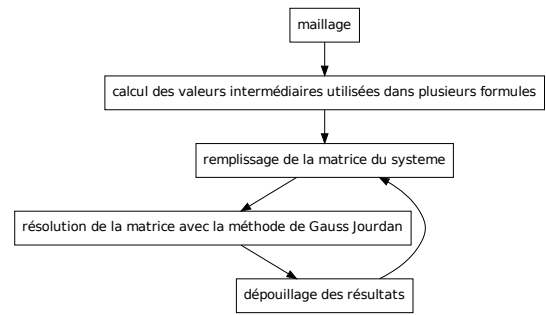


Fig. 1. Procédures de calcul pour les systèmes statiques

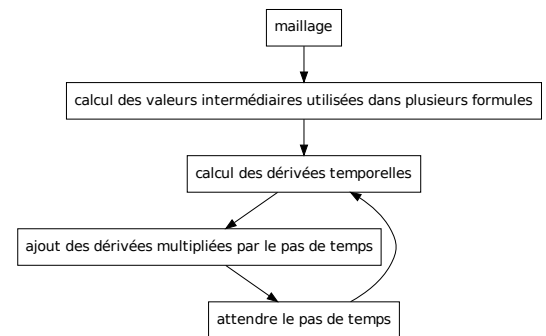


Fig. 2. Procédures de calcul pour les systèmes dynamiques

Dans la figure 1, on a la procédure de calcul lorsque du calcul statique est effectué et dans la figure 2 lorsque c'est du calcul dynamique.

3.2. L'architecture générale initiale

On prévoit de calculer la partie canaux et la partie couche de diffusion dans deux tâches séparées.

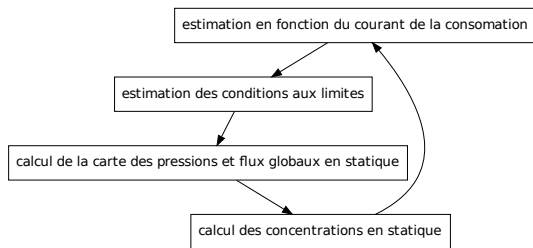


Fig. 3. Procédure de calcul pour les canaux

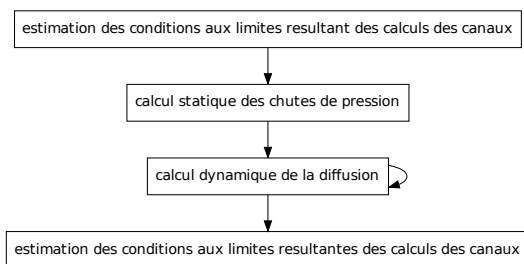


Fig. 4. Procédure de calcul pour la couche de diffusion

La figure 3 donne la procédure de calcul statique pour les canaux. La figure 4 donne la procédure de calcul dans son ensemble.

3.3. Résultats et performance de la simulation temps réel pour l'architecture

3.3.1. Dans les canaux

Le calcul des pressions en deux dimension dans les canaux, donnent des résultat cohérent et il se fait en moins de 100 ms. Les figures 5 et 6 donnent les répartitions des pressions coté cathode et coté anode.

3.3.2. Dans la couche de diffusion

Afin de voir un peu ce qui se passe, la répartition des pressions que l'on aurait eu coté anode dans la couche de diffusion est donné en 3 dimensions et en 2 dimensions pour une configuration de canaux en parallèle dans les figures 7, 8 et 9. On y observe des répartitions de pression de même forme que ce que l'on peut trouver dans la littérature ([1]). Le calcul statique fonctionne donc des résultats satisfaisant. Cependant, le fait de faire ce calcul en 3 dimensions impose un nombre d'inconnues trop important. En effet, il faut 112 secondes pour calculer cette répartition avec un processeur d'ordinateur récent et avec une consommation de la mémoire vive de 157 MB, ce qui est beaucoup trop pour une application embarqué en temps réel.

De plus, la modélisation dynamique de la diffusion dans la couche de diffusion n'a pas réussi à fonctionner. Les constantes de temps du phénomène modélisé combiné à la petite taille des volumes de contrôles rendent le pas de temps nécessaire à la stabilité extrêmement petit (de l'ordre de la microseconde). Il y a

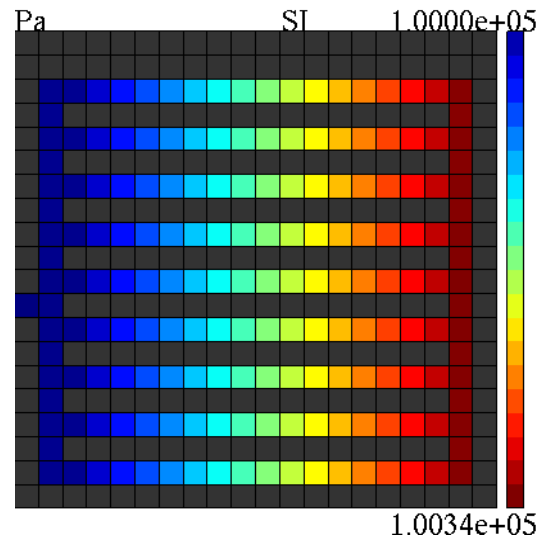


Fig. 5. Répartition des pressions dans les canaux coté cathode en Pa

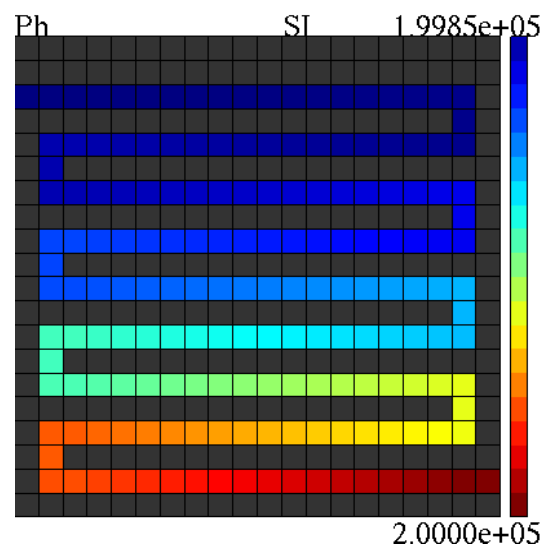


Fig. 6. Répartition des pressions dans les canaux coté anode en Pa



Fig. 7. Répartition des pressions dans la couche de diffusion en Pa en 3d

aussi une contrainte numérique qui s'ajoute à cela, lorsque le pas

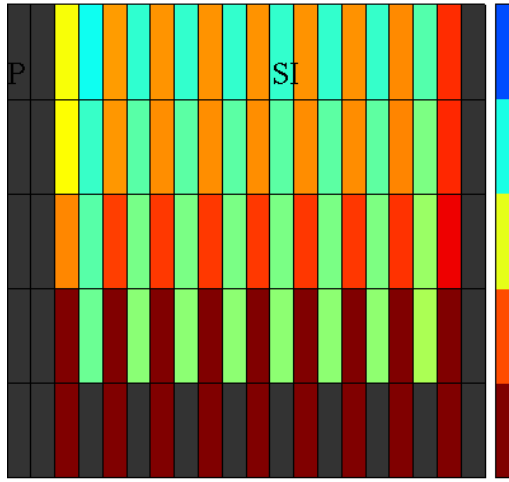


Fig. 8. Répartition des pressions dans la couche de diffusion en Pa en section bilatéral

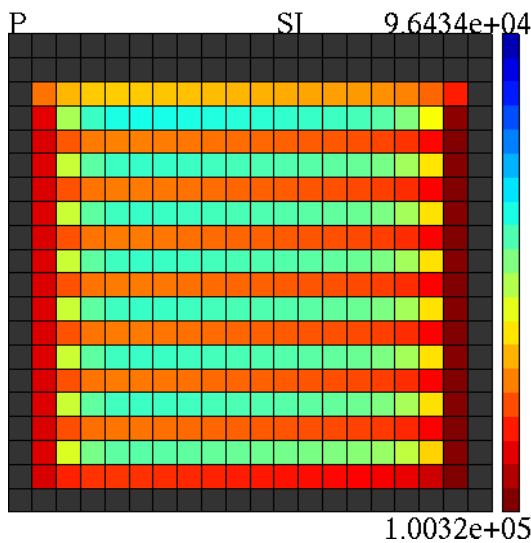


Fig. 9. Répartition des pressions dans la couche de diffusion en Pa en section transversal

de temps est assez petit pour que le système soit stable, les variations sont trop petite pour être conservé avec assez de précision dans l'ordinateur. C'est un problème qui pourrait être résolu en changeant les unités ou en revoyant les variables choisis, mais au vue des temps de calculs et de la vitesse du phénomène, il nous a semblé plus pertinent de passer à un modèle statique.

3.4. L'architecture optimisée

Afin de résoudre le problème de la vitesse de calcul, on se propose de changer l'approche du calcul de la diffusion dans la couche de diffusion.

Si on choisi un maillage qui ne met pas plus d'un volume de contrôle entre deux canaux, autrement dit, si on accepte de perdre une partie de l'information, on peut considérablement simplifier le problème. En effet, on sait que ce sont les canaux les plus proches qui vont contribuer le plus à la diffusion dans la couche catalytique. Donc, on peut faire une approximation simplificatrice qui transformera un grand système global en plusieurs petits systèmes d'analyses locales. Quand on sait que la méthode de Gauss-Jourdan est d'un ordre de complexité de n^3 , on se rend compte du gain que l'on peut avoir en faisant plus de

matrices mais plus petites.

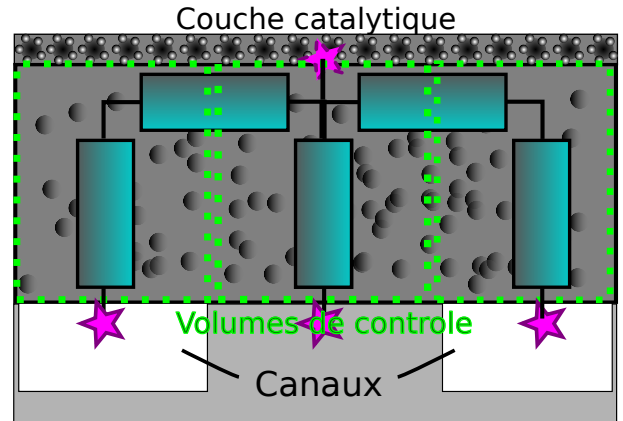


Fig. 10. Circuit électrique analogue

L'analyse local va se présenter sous la forme montrée dans la figure 10. On va faire une analogie avec les circuits électriques, où les densités molaire de réactifs seront les potentiels, les débits molaire seront les courants et les coefficients de productions seront des conductivités. Chaque volume de contrôle se verra allouer son schéma électrique équivalent composé de 9 branches correspondantes à lui même et à ses 8 voisins.

On connaît, les débits de réactifs consommés à la couche catalytique (liée au courant, on les estime pour le moment comme uniforme sur la surface) et les densités de réactifs dans les canaux, on peut donc grâce à des lois de Kirchhoff déterminer les débit aux niveaux des canaux et les densités à la couche catalytique.

Le calcul se fera en plusieurs étapes :

- détermination des conductances entres volumes de contrôle grâce aux paramètres géométriques,
- construction et résolution de tous les systèmes locaux,
- assemblage des résultats par somme des flux et barycentre des densités.

3.5. Résultat de l'architecture optimisée

Les figures 11 et 12 montre le calcul d'une répartition de pression avec cette approche et en calcul 3D pour la cathode, et les figures 13 et 14 donnent les répartitions des densités dans la couche catalytique du coté cathode et anode. Le temps qu'il faut pour faire le calcul de ces répartitions est à présent de 200ms.

On peut voir en comparant les figures 11 et 12 que la méthode optimisée accorde plus d'influence aux pressions dans les canaux et l'autre méthode à la géométrie de ces même canaux. Cette erreur viens du fait que le modèle optimisé revient à faire une approximation linéaire alors que le modèle 3D permet une approche des non linéarités de répartitions des densités molaire dans la direction transversale plus précise car il possède plusieurs volumes de contrôle dans cette direction. Cependant, il est possible d'ajuster les conductances de diffusion du modèle optimisé avec un coefficient correcteur pour que ses résultats se rapproche avec les résultats obtenus par le modèle en 3 dimensions.

4. VALIDATION EXPÉRIMENTALE

Dans un premier temps, une campagne de mesure de température sur la pile à combustible qui sera utilisée révèle une température uniforme sur les piles au centre du stack. Ensuite, un

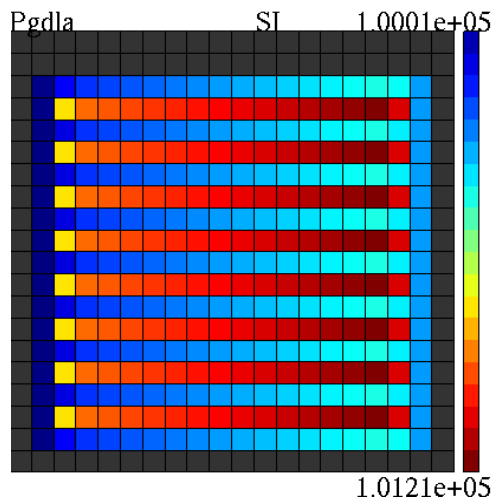


Fig. 11. Répartition des pressions dans la couche catalytique calculées par la nouvelle méthode en Pa

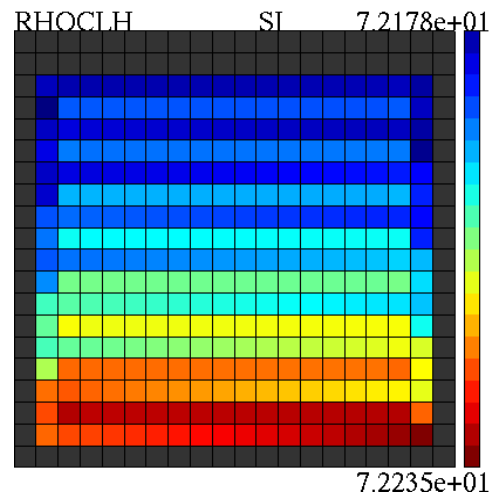


Fig. 14. Répartition des densités molaires dans la couche catalytique calculées par la nouvelle méthode en mol.m^{-3} coté anode

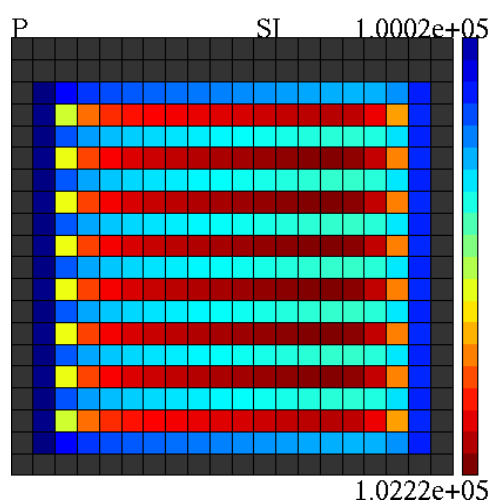


Fig. 12. Répartition des pressions dans la couche catalytique calculées par l'ancienne méthode en Pa

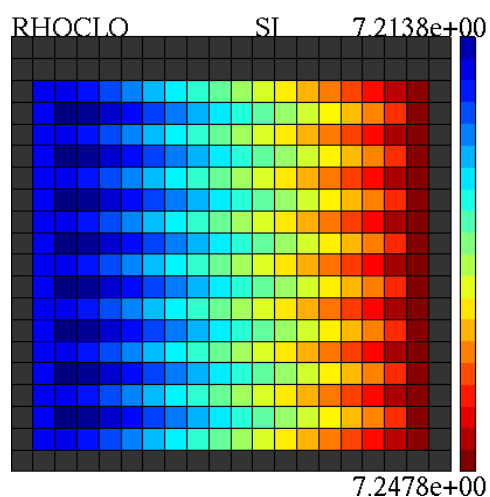


Fig. 13. Répartition des densités molaires dans la couche catalytique calculées par la nouvelle méthode en mol.m^{-3} coté cathode

profil de courant est appliqué sur la pile à combustible et le potentiel qu'elle délivre est mesuré en temps réel, ainsi que la température. Les températures et courants sont renseignés dans le

modèle comme paramètres de calcul pour faire une simulation. Finalement, après une campagne d'ajustement des paramètres, la courbe de potentiel du stack expérimental est superposée à la courbe des potentiels donnée par le modèle.

La figure 15 montre le stack utilisé pour la validation avec ses instruments et la figure 16 montre la superposition des courbes de potentiel du modèle et des essais. On observe que notre émulateur donne de bons résultats (environ 5 pour cent d'erreur).

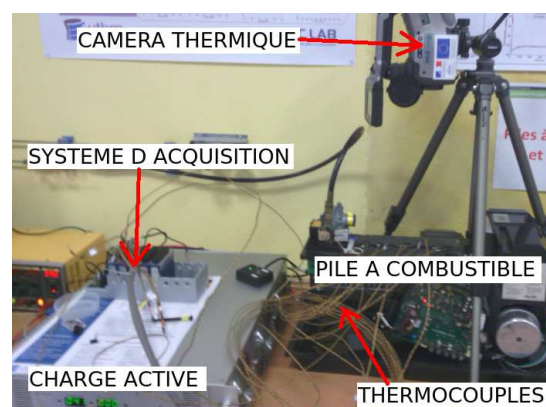


Fig. 15. Photo du banc de la pile Ballard Nexa

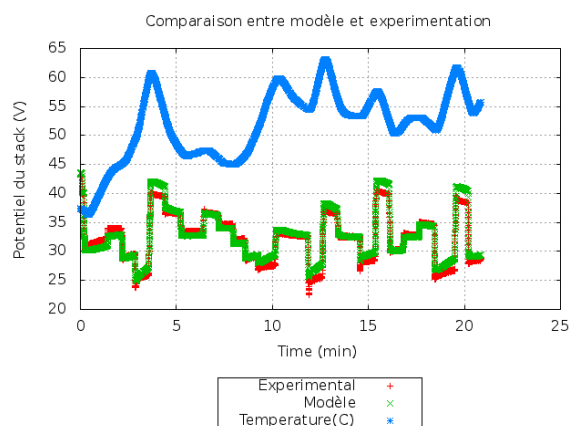


Fig. 16. Comparaison essais/modèle

5. CONCLUSION

Afin de créer un modèle de pile à combustible en temps réel à plusieurs dimensions, des choix sont faits pour avoir un système qui reste suffisamment rapide. Seule la partie fluidique de la physique est modélisée en plusieurs dimensions. La programmation de la partie où on calcule le phénomène de diffusion est essayé en 3 dimensions avec un modèle semi-dynamique. Une étude de vitesse de calcul et de consommation de mémoire révèle qu'une approche simplificatrice est nécessaire pour garder une application en temps réel. La validation expérimentale du modèle donne des résultats satisfaisants, mais pour une validation sur plusieurs dimensions d'autres essais devront être menés. Ce modèle pourra par la suite être incorporé dans un contrôleur lambda qui devra être capable de faire du diagnostic en ligne.

6. RÉFÉRENCES

- [1] Al-Baghdadi, A. M. S. (2009). Performance comparison between airflow-channel and ambient air-breathing pem fuel cells using three-dimensional computational fluid dynamics models. *Renewable Energy*, 34 :1812–1824.
- [2] Al-Baghdadi, M. A. R. S. (2008). Three-dimensional computational fluid dynamics model of a tubular-shaped pem fuel cell. *Renewable Energy*, 33 :1334–1345.
- [3] Bao, C., Ouyang, M., and Yi, B. (2005). Modeling and control of air stream and hydrogen flow with recirculation in a pem fuel cell system-i. control-oriented modeling. *International Journal of Hydrogen Energy*, 141 :96–101.
- [4] Barbir, F., Gorgun, H., and Wang, X. (2005). Relationship between pressure drop and cell resistance as a diagnostic tool for pem fuel cells. *Journal of Power Sources*, 141 :96–101.
- [5] Gao, F., Blunier, B., and Miraoui, A. (2011). *Modelisation de piles à combustible à membrane échangeuse de protons*. Kermes Science.
- [6] Hu, M., Gu, A., Wang, M., Zhu, X., and Yu, L. (2004). Three dimensional, two phase flow mathematical model for pem fuel cell : Part i. model development. *Energy Conversion and Management*, 45 :1861–1882.
- [7] Mann, R. F., Amphlett, J. C., Hooper, M. A. I., Jensen, H. M., Peppley, B. A., and Roberge, P. R. (2000). Development and application of a generalised steady-state electrochemical model for a pem fuel cell. *Journal of Power Sources*, 86 :173–180.
- [8] Meng, H. (2006). A three-dimensional pem fuel cell model with consistent treatment of water transport in mea. *Journal of Power Sources*, 162 :426–435.
- [9] Rao, R. M., Bhattacharyya, D., Rengaswamy, R., and Choudhury, S. (2007). A two-dimensional steady state model including the effect of liquid water for a pem fuel cell cathode. *Journal of Power Sources*, 1 :375–393.
- [10] Rowe, A. and Li, X. (2001). Mathematical modeling of proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, 102 :82–96.